

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 655 354** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК

[C09K 11/64 \(2006.01\)](#)[C09K 11/61 \(2006.01\)](#)[C01F 7/02 \(2006.01\)](#)[C25B 1/00 \(2006.01\)](#)[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

Статус: действует (последнее изменение статуса: 28.05.2018)

(21)(22) Заявка: [2017111101](#), 03.04.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.04.2017Дата регистрации:
25.05.2018Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 03.04.2017(45) Опубликовано: [25.05.2018](#) Бюл. № [15](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ABOLGHASEM NOURMOHAMMADI et al., Photoluminescence emission of nanoporous anodic aluminum oxide films prepared in phosphoric acid, Nanoscale Res. Lett., 2012, v. 7, p.p. 689-695. JP 2011009450 A, 13.01.2011. К.В. ЧЕРНЯКОВА и др., Фотолюминесценция пористого оксида алюминия, полученного в растворе винной кислоты, Свиридовские чтения, Сб. статей, Минск, 2012, вып. 2, с.с. 177-186. TAO GAO et al., Blue luminescence in porous anodic alumina films: the role of oxalic impurities, J. Phys.: Condens. Matter, 2003, v. 15, p.p. 2071-2079. BONG JUNE ZHANG et al., Enhanced heat transfer performance of alumina sponge-like nano-porous structures through surface wettability control in nucleate pool boiling, Intern. J. of Heat and Mass Transfer, 2012, v. 55, Issues 25-26, p.p. 7487-7498. GOBINDA GOPAL KHAN et al., Structure dependent photoluminescence of nanoporous amorphous anodic aluminum oxide membranes: Role of F⁺ center defects, J. of Luminescence, 2013, v. 134, p.p. 772-777.

Адрес для переписки:
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УрФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Ильин Денис Олегович (RU),
Вохминцев Александр Сергеевич (RU),
Вайнштейн Илья Александрович (RU)

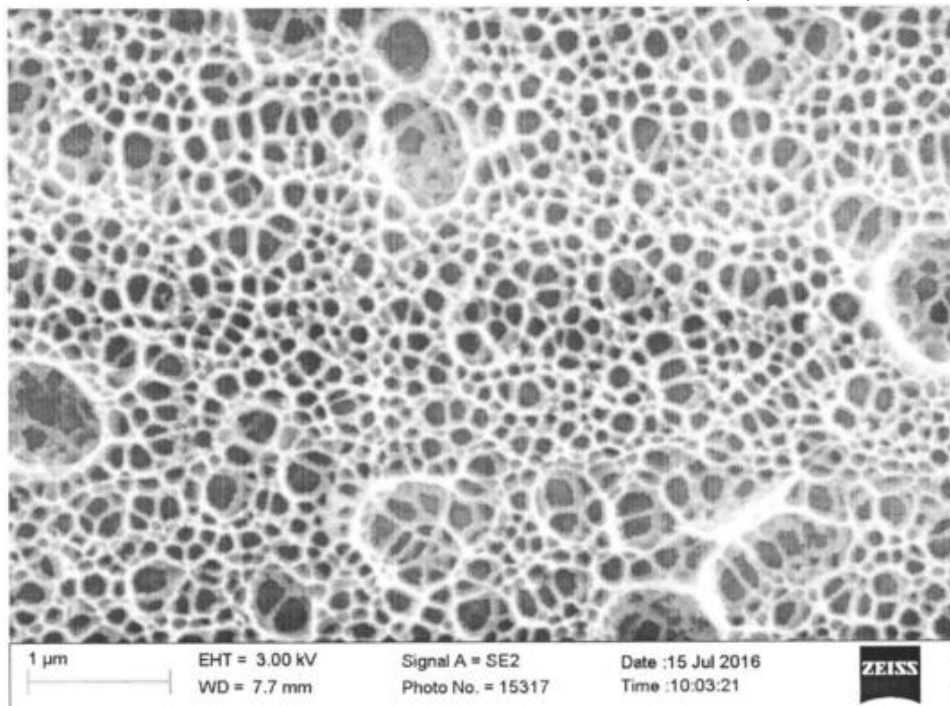
(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА НА ОСНОВЕ ГУБЧАТОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химической промышленности и может быть использовано при изготовлении эффективных люминофоров для элементов нано-оптоэлектроники и источников света в видимом диапазоне. Алюминий анодируют в растворе 0,9 - 10 моль/л фтороводородной кислоты в этиленгликоле при постоянном напряжении в диапазоне 75 - 400 В с поддержанием постоянной температуры 1°C. В качестве анода используют пластинку алюминия технической чистоты, в качестве катода – нержавеющую сталь. Полученный губчатый нанопористый оксид алюминия люминесцирует при дневном освещении, его свечение воспринимается невооруженным глазом. Способ прост и не требует использования материалов высокой чистоты. 5 ил., 2 пр.



Фиг. 1

Изобретение относится к электрохимической технологии получения соединений алюминия, а именно к технологии получения губчатого нанопористого оксида алюминия в виде оксидной пленки анодированием, и может быть использовано при разработке эффективных люминофоров для новых источников света в видимом диапазоне, а также при создании элементов нано-оптоэлектроники.

Оксид алюминия является перспективным материалом для целей оптоэлектроники благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Оптические свойства анодированного оксида алюминия (АОА) зависят от структурных (концентрация собственных и примесных дефектов, фазовый состав и др.) и геометрических параметров (форма, упорядочение и размер пор, расстояние между ними), которые можно варьировать, подбирая условия анодирования (Получение и исследования наноструктур: Лабораторный практикум по нанотехнологиям / Под ред. А.С. Сигова, М.: МИРЭА, 2008. - 116 с.).

Известен метод получения анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной пористой структурой (Патент RU 2555366 C2, МПК C01F 7/42, B82B 3/00, C25D 11/10, C25D 11/12, опубл. 10.07.15), включающий механическую и/или электрохимическую полировку поверхности алюминия с последующим анодным окислением в водных или водно-спиртовых растворах щавелевой $H_2C_2O_4$, фосфорной H_3PO_4 , серной H_2SO_4 , янтарной $C_4H_6O_4$, лимонной $C_6H_8O_7$ кислот с концентрацией от 0.05 до 0.5 моль/литр при температуре от $-20 \pm 10^\circ C$ и напряжении в диапазоне от 5 до 250 В для формирования оксидной пленки в один или два этапа в случае использования металла с гладкой поверхностью. Недостатком данного способа является необходимость использования высокочистого монокристаллического алюминия и проведения дополнительного травления пленки анодного оксида в растворе кислоты или двухэтапного окисления, что усложняет и удорожает процесс. Также отсутствуют данные о люминесценции.

Известен способ получения анодного оксида алюминия в водном растворе 0.4% HF + 4% H₂C₂O₄ (Dhahri S. Porous aluminum room temperature anodizing process in a fluorinated-oxalic acid solution. / S. Dhahri, E. Fazio, F. Barreca, F. Neri, H. Ezzouia // Applied Physics A: Materials Science and processing. - 2016. - №122), заключающийся в напылении алюминия высокой чистоты на поверхность стали, стекла или алюминиевого сплава, который затем последовательно дважды анодируют в течение 15 мин при токе 50 мА и 150 мА, стравливая оксидный слой после первого анодирования в растворе кислот. В данном методе присутствуют такие недостатки, как необходимость напыления высокочистого алюминия на подложку перед анодированием, а также в процессе синтеза губчатая структура образуется только в случае анодирования на подложке из нержавеющей стали. Отсутствуют данные о люминесценции.

Люминофоры на основе нанопористого Al₂O₃ можно получить анодированием алюминия высокой чистоты в растворах 3 вес. % серной, щавелевой или фосфорной кислот (Gopal Khan, G. Structure dependent photoluminescence of nanoporous amorphous anodic aluminium oxide membranes: Role of F⁺ center defects / G. Gopal Khan, A.K. Singh, K. Mandal // Journal of Luminescence. - 2013. - №134) в два этапа при 200 А/м² в течение 30 мин и 2-6 ч соответственно, проводя перед началом отжиг при 400°C в течение 4 ч и электрополировку, а также стравливая оксидный слой после первого анодирования в растворе кислот. Недостатком данного способа является необходимость использования специального оборудования для возбуждения и регистрации люминесценции. Кроме этого необходимы высокочистый алюминий (99.99%) и сложная предварительная обработка поверхности.

Известен способ получения губчатого нанопористого ("sponge-like nano-porous") Al₂O₃, применяемого для повышения теплопроводности (Zhang, B.J. Enhanced heat transfer performance of alumina sponge-like nano-porous structures through surface wettability control in nucleate pool boiling / B.J. Zhang, K.J. Kim, H. Yoon // International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2012. - №55), заключающийся в анодном окислении алюминиевого сплава в электролите 0.3 моль/л ортофосфорной кислоты при 140 В и 5°C, проходящем в два этапа с длительностью второго шага в 2 ч, перед которым поверхность предварительно очищают и полируют электрохимически, а в промежутке между анодированиями и после них оксидный слой подвергают травлению в растворе кислоты. Для этого метода не представлено данных о люминесцентных свойствах материала. Также недостатком такого процесса является то, что для его реализации необходимо использование сплава Al 6061 (аналог АД33), что удорожает технологию.

Наиболее близким к заявляемому является метод синтеза люминофора на основе нанопористого оксида алюминия (Nourmohammadi, A. Photoluminescence emission of nanoporous anodic aluminum oxide films prepared in phosphoric acid / A. Nourmohammadi, S.J. Asadabadi, M.H. Yousefi, M. Ghasemzadeh // Nanoscale Research Letters. - 2012. - №1) двухстадийным анодированием алюминия в растворе ортофосфорной кислоты при постоянных значениях температуры 1°C, напряжения 100-130 В и длительности процесса 20 ч на каждом из этапов, где алюминиевая фольга предварительно подвергается химической обработке в смеси кислот, отжигают и электрохимически полируют, а по завершении всего процесса подложку из алюминия растворяют в растворе HgCl₂. Недостатками данного метода являются: высокие временные и материальные затраты, которые связаны с необходимостью использования высокочистого алюминия (99.997% Al), с предварительной обработкой поверхности и с большой длительностью двухстадийного процесса анодирования, а также недостаточная интенсивность свечения синтезированного люминофора, которую можно регистрировать только с использованием специализированного спектрометрического оборудования и при возбуждении ультрафиолетовым излучением.

Технической проблемой, на решение которой направлено изобретение, является отсутствие способа получения люминофора на основе губчатого нанопористого Al₂O₃ со свечением, воспринимаемым невооруженным человеческим глазом при дневном освещении.

Техническим результатом, достигаемым при реализации изобретения, является получение нового люминофора на основе губчатого нанопористого Al₂O₃ со свечением, воспринимаемым невооруженным человеческим глазом при дневном освещении.

Заявляемый способ получения люминофора на основе губчатого нанопористого оксида алюминия включает анодирование алюминия.

От прототипа способ отличается тем, что в качестве электролита используется раствор 0.9 - 10 моль/л фтороводородной кислоты (HF) в этиленгликоле при постоянном напряжении в диапазоне 75 - 400 В.

Сущность изобретения поясняется фигурами, на которых изображено:

- на фиг. 1 - изображение поверхности губчатого нанопористого Al_2O_3 , полученного в растворе 0.9 моль/л HF при напряжении 150 В;
- на фиг. 2 - изображение скола губчатого нанопористого Al_2O_3 , полученного в растворе 0.9 моль/л HF при напряжении 150 В;
- на фиг. 3 - нормированные спектры свечения губчатого нанопористого Al_2O_3 , полученного в растворах с разной концентрацией HF при напряжении 150 В;
- на фиг. 4 - нормированные спектры свечения губчатого нанопористого Al_2O_3 , полученного в растворе 0.9 моль/л HF при разных напряжениях;
- на фиг. 5 - сравнение спектра свечения губчатого нанопористого Al_2O_3 , полученного в растворе 6.2 моль/л HF при напряжении 150 В с известным люминесцентным аналогом.

Процесс получения губчатого нанопористого оксида алюминия проходит в типовой двухэлектродной электрохимической ячейке с термостатированием. Поддержание постоянной температуры позволяет исключить возрастание величины тока анодирования, что могло бы привести к неконтролируемому росту скорости протекания реакции и процесса травления. В качестве анода используют пластинку алюминия технической чистоты (сплав А5). В качестве катода применяют нержавеющую сталь. Перед началом процесса анодирования заливают электролит. На протяжении всего процесса синтеза между катодом и анодом устанавливают заданное напряжение и поддерживают постоянную температуру электролита. С увеличением длительности процесса, а также при повышении значений напряжения, температуры и концентрации фтороводородной кислоты растет толщина итогового оксидного слоя и, соответственно, интенсивность фотолюминесценции.

Анализ снимков, полученных с помощью электронного микроскопа Sigma VP Carl Zeiss, показал, что оксид алюминия образуется в виде анодного оксидного слоя с губчатой структурой, возникающего на поверхности алюминия (Фиг. 1). Этот слой Al_2O_3 имеет неупорядоченную структуру с порами диаметром до 300 нм и направленностью роста вглубь алюминия (Фиг. 2). Отсутствие периодичности в расположении пор получаемого оксида и их сложный разветвленный характер возникает вследствие использования фтороводородной кислоты. С помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре PANalytical X'Pert Pro установлено, что

полученный в результате синтеза оксид алюминия является аморфным. При помощи спектрометра Perkin Elmer LS 55 зарегистрирована полоса фотолюминесценции в области 370 - 600 нм, определенная по уровню 0.1 от максимальной интенсивности, при возбуждении в полосе 277 нм.

Способ получения люминофора на основе губчатого оксида алюминия иллюстрируется следующими примерами выполнения.

Пример 1. В электрохимическую ванну заливают раствор 0.9 - 10 моль/л фтороводородной кислоты в этиленгликоле и термостатируют при 1°C. Между катодом и анодом устанавливают постоянное напряжение 150 В. Продолжительность процесса синтеза составляет 2 ч. За это время на поверхности алюминия формируется слой губчатого Al_2O_3 с аморфной структурой.

Пример 2 проведен аналогично примеру 1 с изменением ряда характеристик способа. В электрохимическую ванну заливают раствор 0.9 моль/л фтороводородной кислоты в этиленгликоле и поддерживают температуру 1°C. Между катодом и анодом устанавливают постоянное напряжение 75 - 400 В.

Нормированные спектры фотолюминесценции полученных в Примере 1 и 2 образцов приведены на Фиг. 3 и 4, соответственно. Анодирование в электролите с указанными концентрациями при постоянном напряжении в заявленном диапазоне позволяет получить люминофор с широкой полосой свечения, при этом возможно варьировать ее интенсивность в пределах 0.2-1.8 от среднего значения и положение максимума в диапазоне 440 - 480 нм.

На Фиг. 5 приведены спектры свечения губчатого нанопористого оксида алюминия и АОА, полученного в электролите щавелевой кислоты при известных условиях (Li, Z. Blue luminescence in porous anodic alumina films / Z. Li, K. Huang // J. Phys.: Condens. Matter. - 2007. - №19). Предложенный люминофор в спектральной области 370 - 600 нм имеет интегральную интенсивность свечения, которая больше в ≈ 130 раз по сравнению с известными аналогами на основе нанопористого оксида алюминия.

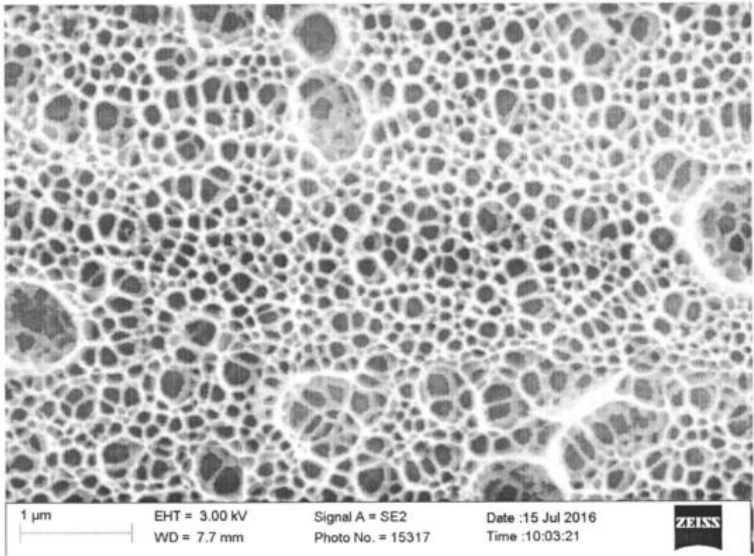
Таким образом, достигается заявленный технический результат - получение нового люминофора на основе губчатого нанопористого Al_2O_3 . Дополнительное преимущество заключается в том, что регистрируемое свечение видно невооруженным глазом при дневном освещении, а при получении используется более дешевый алюминий технической чистоты.

Формула изобретения

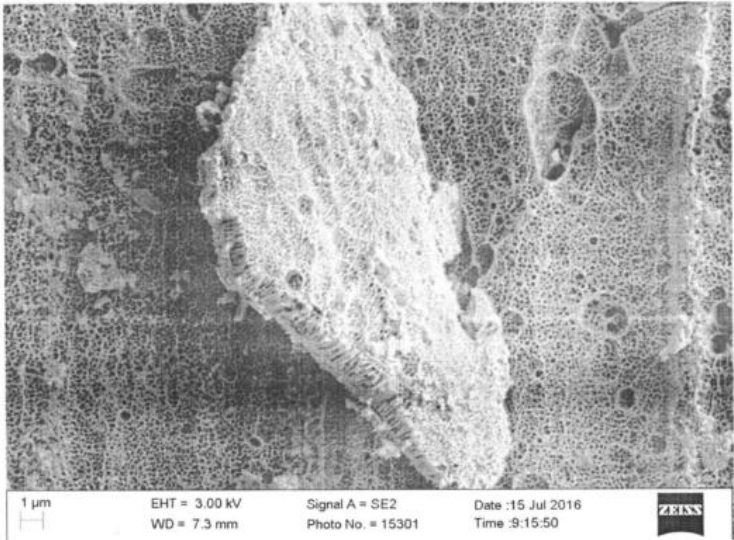
Способ получения люминофора на основе губчатого нанопористого оксида алюминия путем анодирования алюминия с поддержанием постоянной температуры, отличающийся тем, что в качестве электролита используется раствор 0,9 - 10 моль/л фтороводородной кислоты в этиленгликоле и процесс ведут при постоянном напряжении в диапазоне 75 - 400 В.

1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОР
НА ОСНОВЕ ГУБЧАТОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ



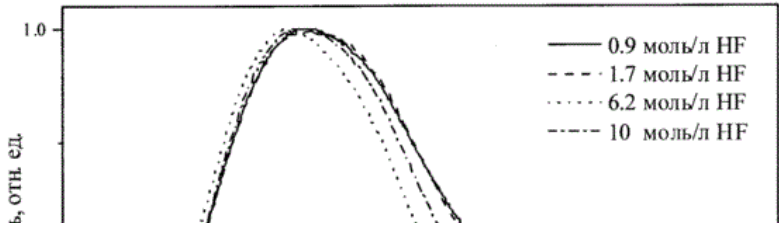
Фиг. 1

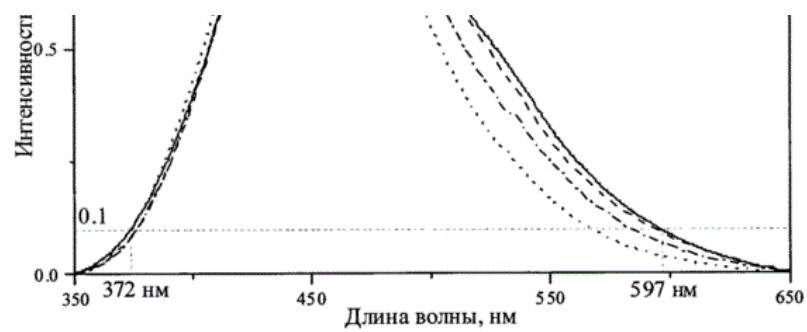


Фиг. 2

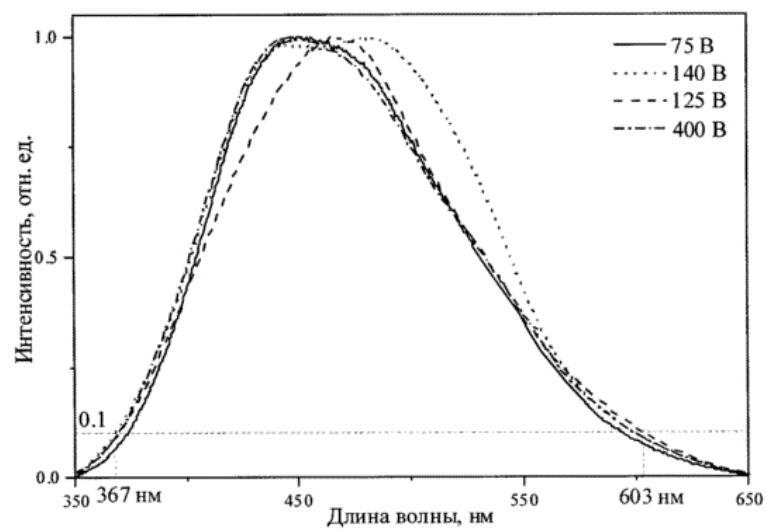
2

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОР
НА ОСНОВЕ ГУБЧАТОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ





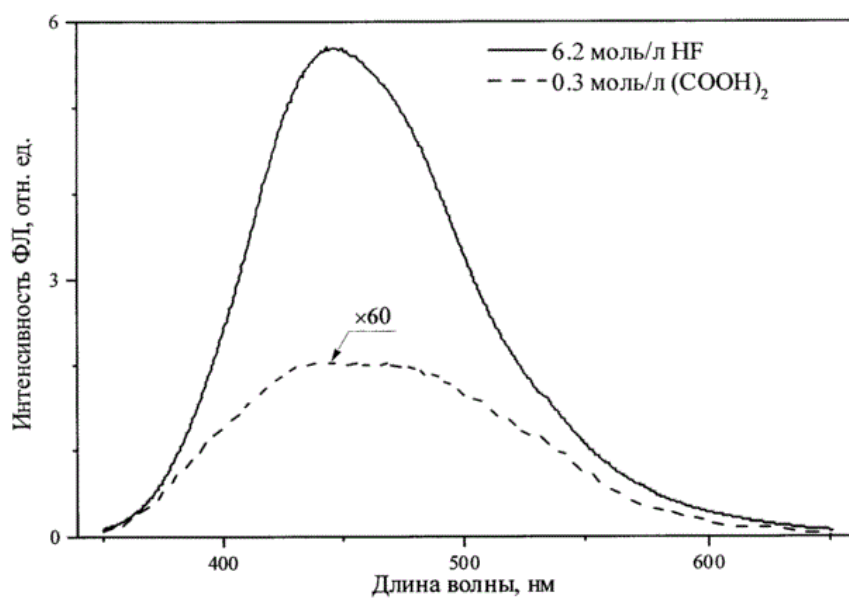
Фиг. 3



Фиг. 4

3

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЮМИНОФОРА
НА ОСНОВЕ ГУБЧАТОГО НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ



Фиг. 5